

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-205434

(43)Date of publication of application : 21.11.1984

---

(51)Int.Cl. C22C 5/04  
B01D 13/00  
B01D 53/22

---

(21)Application number : 58-077425 (71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 04.05.1983 (72)Inventor : SAKAMOTO YOSHIICHI  
TAKAYAMA SHINJI  
SHINGUU HIDEO

---

(54) PD BASE AMORPHOUS ALLOY FOR HYDROGEN SEPARATING AND REFINING MEMBRANE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled alloy having excellent properties wherein hydrogen permeability is high and the generation of a  $\beta$  hydride phase is not recognized, by containing Si in a Pd base alloy such as Pd-Ag to make the same amorphous.

CONSTITUTION: An alloy consisting of, on an atomic % basis, 9W30% of Si, 20% or less of X (one or more of Ag, Au, Cu, Ni and/or Fe) and the remainder of Pd is processed by an ultra-quenching method to obtain an amorphous Pd-Si-X alloy foil. This alloy foil is high in hydrogen permeability and generates no deterioration in material quality with the formation and disappearance of an  $\alpha$ -phase/ $\beta$ -phase hydride phase as absorbed in a crystalline Pd-alloy.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—205434

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 5/04  
B 01 D 13/00  
53/22

識別記号

庁内整理番号  
7730—4K  
B 7305—4D  
A 7917—4D

⑯ 公開 昭和59年(1984)11月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 水素の分離・精製薄膜材料用Pd基非晶質合金

地株式会社日立製作所中史研究所内

⑰ 特 願 昭58—77425

⑰ 発 明 者 新宮秀夫

⑱ 出 願 昭58(1983)5月4日

京都市左京区松ヶ崎小脇町28

⑲ 発 明 者 坂本芳一

⑱ 出 願 人 株式会社日立製作所

長崎市錦町741—4

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑲ 発 明 者 高山新司

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋明夫 外1名

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番

## 明 細 書

発明の名称 水素の分離・精製薄膜材料用Pd基非晶質合金

## 特許請求の範囲

原子%でSi 9～30%、Ag、Au、Cu、Ni、Feの中から選ばれる何れか1種以上を20%以下、残部実質的にPdからなる水素の分離・精製薄膜材料用Pd基非晶質合金。

## 発明の詳細な説明

## 〔発明の利用分野〕

本発明は水素と水素以外の気体を含んだ混合ガス中の水素の分離および水素精製薄膜用材料に関するものである。

## 〔発明の背景〕

従来、この種の材料は結晶質のPdあるいはPd<sub>77</sub>Ag<sub>23</sub>合金などのPd基合金が使用されている。しかしながら、これらの合金は室温附近の低温度においては、特に繰返し水素の吸蔵、放出によるα相/β水素化物相の生成、消失に伴って材質の靱性を著しく害する欠点があり、水素

混合ガス中の水素の分離、精製装置の設計上障害となつている。

## 〔発明の目的〕

本発明の目的は水素の透過能が大きく、かつβ水素化物相の析出に伴なり材質の変形および破損に対して優れた性質を有するPd—Si—X (X=Ag、Au、Cu、Niおよび/もしくはFe)系非晶質合金箔を提供することにある。

## 〔発明の概要〕

本発明は原子%でSiが9～30パーセント、X (X=Ag、Au、Cu、Ni、Feからなる群より選択された少なくとも1元素)が20%以下、残部実質的にPdからなる合金組成で、超急冷法によつて得た非晶質合金であり、結晶質Pd合金に見られるようなβ水素化物相を析出しない安定な構造の非晶質Pd—Si—X系合金箔である。

次に上記成分の限定理由について説明する。Siは非晶質組織の形成に最も有効な元素であり、通常9～30%が最適であるので上記の%に限定す

る。X (X = Ag, Au, Cu, Ni および / もしくは Fe) の添加は合金の融点を低下させ、非晶化を促進し、熱安定性を高める効果がある。しかし 20 重を越えると非晶質形成能が逆に悪くなる傾向にあり、水素の透過能も減少する傾向があるので X の含有量は 20 重以下に限定する。

#### 〔発明の実施例〕

次に本発明の実施例を示す。本発明の効果を実証するために実験した本発明合金試料 6 種類の合金組成を以下に示す。

(1)  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ , (2)  $\text{Pd}_{73}\text{Si}_{18}\text{Au}_9$ ,

(3)  $\text{Pd}_{73}\text{Si}_{18}\text{Ag}_{9.2}$  (4)  $\text{Pd}_{73}\text{Si}_{18}\text{Cu}_{9.2}$

(5)  $\text{Pd}_{73}\text{Si}_{18}\text{Ni}_{9.2}$  (6)  $\text{Pd}_{73}\text{Si}_{18}\text{Fe}_{9.2}$

試料はいずれもアルゴン雰囲気中で上記組成の母合金を作製後、その母合金 20 gr を用いて高周波加熱で溶融し、大気中片ロール法 (ロール径 300 mm の銅ロールで回転数 1200 rpm) による超急冷で作製した厚さ 25 ~ 35  $\mu\text{m}$ 、幅約 11 mm のリボン状非晶質試片である。なお、結晶化温度は組成によつてやや異なるが 390 ~ 435 °C

は  $J_{\infty} / i_{\infty} = 0.85 \sim 0.96$  の範囲にあり、 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$  および  $\text{Pd}_{73}\text{Si}_{18}\text{Au}_9$  合金など他の非晶質合金では  $J_{\infty} / i_{\infty} = 0.55 \sim 0.74$  の範囲であつた。

第 2 図には水素吸蔵により、 $\beta$  水素化物相など異相の生成あるいは結晶化などが生ずるか否かを調べるために  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$  および  $\text{Pd}_{73}\text{Si}_{18}\text{Au}_9$  合金について水素吸蔵前後の X 線回折線図を調べた結果を示す。ここで使用した対陰極は Cu K $\alpha$  線、フィルターは Ni である。水素吸蔵によつて  $2\theta = 40^\circ / 180^\circ \text{rad}$  における非晶質合金に特有のハローピーク位置はわずかに低回折角側に移動するが結晶質の Pd 合金で観察されているような  $\beta$  水素化物相の主成は認められず、さらに結晶化も生じていないことがわかつた。上述のハロー・ピーク位置の低回折角側への移動からもわかるように、特に高陰極電流密度で、長時間、水素吸蔵するとその吸蔵面は水素の侵入、吸蔵によつて弾性的に弓状に彎曲することが観察された。しかし吸蔵後、室温に数時間放置すると水素の放出とと

である。

水素の透過能の評価は電気化学的透過法で測定した水素透過曲線を解析して得た水素の拡散係数 (D) および試片の陰極表面直下の水素濃度 (C) を用いて定常状態の透過電流密度 ( $J_{\infty} = FDCL^{-1}$ ) を算出して行なつた。ここで F = ファラデー定数、L = 試片の厚さで、 $L = 30 \mu\text{m}$  に規格化した。測定条件は陰極液: 0.32 N  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2.5 \text{mg/L}$   $\text{H}_2\text{SeO}_3$  溶液、陽極液: 0.1 N NaOH 溶液、陽極設定電位: 0 mV vs. SCE、測定温度: 6 ~ 64 °C、である。

第 1 図に温度  $28 \pm 1^\circ\text{C}$  における定常状態の透過電流密度 ( $J_{\infty}$ ) に及ぼす水素導入時の陰極電流密度 ( $i_{\infty}$ ) の影響を示す。いずれの非晶質合金も定常状態の透過電流密度は陰極電流密度の増加とともに、ほぼ  $J_{\infty} \propto i_{\infty}$  の関係で増大する。また  $\text{Pd}_{73}\text{Si}_{18}\text{Ag}_{9.2}$  合金は同一陰極電流密度では他の合金に比較して  $J_{\infty}$  値が大きく、水素透過能が大きいことがわかる。水素の透過効率を  $J_{\infty} / i_{\infty}$  値で評価すると  $\text{Pd}_{73}\text{Si}_{18}\text{Ag}_{9.2}$  合金

にも再び速かに元に戻る。したがつて非晶質 Pd-Si-X 系合金は水素吸蔵に対して高い靱性を保持しており、また水素の吸蔵放出過程は結晶質 Pd 合金に比較して、より可逆的であることがわかつた。

#### 〔発明の効果〕

以上に説明するように本発明によれば水素の透過能が大きく、かつ従来の結晶質 Pd 合金に見られるように  $\alpha$  相 /  $\beta$  水素化物相の生成、消失に伴う材質の劣化を生ずることのない非晶質 Pd-Si-X 系合金箔を水素以外の気体を含有する水素混合ガス中の水素の分離、精製薄膜材料として使用することはその分離、精製効果を増大させ、かつ経済的にも有益である。さらに本発明の Pd-Si-X 系非晶質合金箔は安価な Si を多量に含むため従来の結晶質 Pd 合金と比べて原料費を大巾に下げることが出来る利点がある。

なお本発明によれば非晶質 Pd-Si-X 系合金における添加元素 X は Ag, Au, Cu, Ni, Fe に限るものでなく、例えば Pt, Rh, Ru,

Cr, Mn, Ge, Co等容易に、かつ安定な非晶質組織が得られる元素およびその添加量をも包含して添加元素Xと考えることもできる。

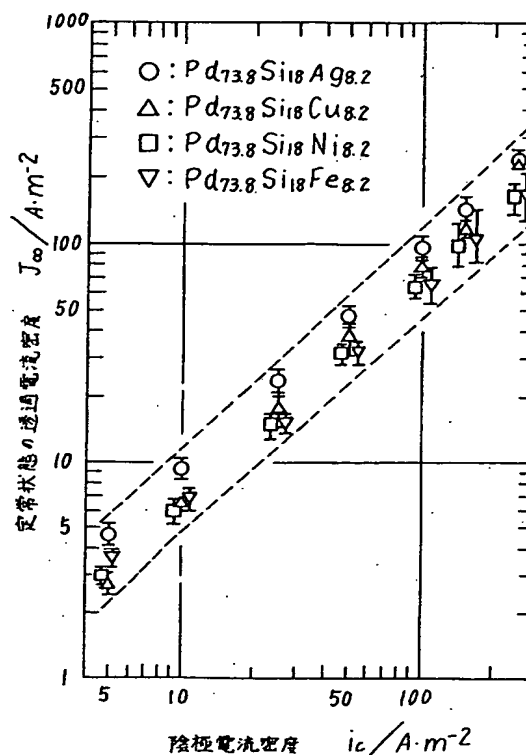
図面の簡単な説明

第1図は非晶質Pd-Si-X系合金中の水素の定常状態の透過電流密度と陰極電流密度との関係を示すグラフ、第2図は水素吸蔵前後のX線回折線図を示す図である。

代理人 弁理士 高橋明夫



第 1 図



第 2 図

